

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-090473

(43)Date of publication of application : 29.03.1990

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 63-243007

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 28.09.1988

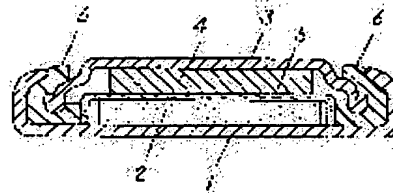
(72)Inventor : TOYOGUCHI YOSHINORI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress side reactions other than the precipitation of lithium caused by charge so as to increase cycle life by adding either or both of ketone line or alcohol line in the specific range to organic electrolyte wherein the lithium salt of a lithium secondary battery is dissolved.

CONSTITUTION: For the active material of the positive electrode 2 of a lithium secondary battery manganese dioxide which is heated at 350° C for four hours is used so as to make it have reversibility to charge and discharge, and for a negative electrode 4 lithium or lithium alloy is used. These positive electrode 2 and negative electrode 4 are stored in a case 1 by a sealing plate 3, and organic electrolyte wherein lithium salt is dissolved is charged. And either or both of ketone line or alcohol line of not less than 100ppm and not more than 1000ppm is added into the organic electrolyte so as to suppress side reactions other than the precipitation of lithium caused by charge and to increase cycle life.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-90473

⑬ Int.Cl.⁵

H 01 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

8939-5H

⑭ 公開 平成2年(1990)3月29日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 リチウム二次電池

⑯ 特 願 昭63-243007

⑰ 出 願 昭63(1988)9月28日

⑱ 発 明 者 豊 口 吉 徳 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

⑲ 出 願 人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

⑳ 代 理 人 弁理士 栗野 重孝 外1名

明 細 書

1、発明の名称

リチウム二次電池

2、特許請求の範囲

(1) 充放電に対して可逆性を有する正極と、リチウムまたはリチウム合金からなる負極と、リチウム塩を溶解した有機電解液を有し、前記有機電解液中に100ppm以上1000ppm以下のケトン類およびアルコール類の何れか一方もしくは両方を添加したことを特徴とするリチウム二次電池。

(2) ケトン類がジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルエチルケトン、エチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、アセトンの群から選ばれた少くとも一つであることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

(3) アルコール類がエチルアルコール、iso-プロピルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、メチルアルコ-

2 ページ

ルの群から選ばれた少くとも一つであることを特徴とする請求項1記載のリチウム電池。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高エネルギー密度が期待されているリチウム二次電池の改良に関する。

従来の技術

リチウム二次電池の負極として、金属リチウムやリチウム-アルミニウム合金のようなリチウム合金が用いられて来ている。正極としては、二硫化チタンや、二硫化モリブデン、二酸化マンガンなどが検討されている。電解質には、過塩素酸リチウムなどのリチウム塩を、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒に溶解した有機電解液が用いられている。有機電解液に用いられる溶媒に要求される重要な点は、正極、および負極と化学反応を起さないことであつた。つまり、化学反応が起ると、電池の自己放電が起るからである。

リチウム二次電池の充放電サイクルをくり返すと、電池のサイクル寿命が短いという欠点があつ

た。原因は主に負極にあった。リチウムまたはリチウム合金からなる負極で電で負極からリチウムが溶解して、有機電解液中にリチウムイオンとして存在するようになる。充電を行うと、有機電解液中のリチウムイオンが負極上にリチウムとして析出したり、あるいは合金を用いた場合には、合金中にリチウムが吸収される。充放電サイクルを行った時に、電池のサイクル寿命が短いのは、充電を行う時と、放電を行うときの反応効率に差があり過ぎたためである。

発明が解決しようとする課題

放電でリチウムがリチウムイオンとして溶解する電気化学反応の効率はほぼ100%に近いのに対し、充電でリチウムを析出させる時の電気化学反応効率は低い。充電時には、リチウムの析出以外に別の例えば有機電解液の分解反応も一部副反応として起っていると考えられている。

本発明は、このためには、負極での、特に充電で起るリチウムの析出以外の副反応の抑制をはかり、サイクル寿命の増大をはかることを目的とする。

このことより、ケトン類やアルコール類を添加した有機電解液を用いることにより、負極のリチウムまたはリチウム合金表面で反応が起り、表面に電解液に不溶性のリチウム塩が皮膜となって生成していると考えられる。この皮膜が一種のリチウムイオンの固体電解質の役割を果たし、充電時において、負極リチウムとリチウム塩皮膜の界面で電気化学反応が起り、リチウムの析出が起る。しかしながら、その界面には有機電解液は存在しないため、分解反応などの副反応が抑制される。このため充電時におけるリチウム析出の電気化学反応の効率が増大したと考えている。

実施例

実施例1

350℃で4時間加熱した二酸化マンガンを正極活物質とし、活物質100重量部に導電剤アセチレンブラック5重量部、結着剤としてのポリ四フッ化エチレン樹脂10重量部を加え混合し正極合剤とした。正極合剤0.3gを直径17.5mmに加圧成型した。負極には、厚さ0.5mmのリチウム板

る。

課題を解決するための手段

本発明は、充放電に対して可逆性を有する正極と、リチウムまたはリチウム合金からなる負極と、リチウム塩を溶解した有機電解液とからなるリチウム二次電池において、有機電解液中に100ppm以上1000ppm以下のケトン類、または、そしてアルコール類を添加したことを特徴としている。

作用

有機電解液中に、上述のケトン類やアルコール類を添加することにより、後の実施例で述べるようにリチウム二次電池のサイクル寿命が延びる。その理由として次のように考えている。

リチウムやリチウム合金をケトン類やアルコール類の中に入れると化学反応が起り溶解した。リチウム塩と思われる生成物を、有機電解液に使用されるプロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどの炭酸エステル溶媒、ジメトキシエタンやテトラヒドロフランなどのエーテル溶媒に加えても不溶であった。

を直径16.8mmに打抜いたものを用いた。第2図に示すようにケース1中に正極2を入れ、負極リチウム4を封口板3に圧着した。1モル/lの過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネートとジメトキシエタンの体積比1:1の混合溶液を作り、これにさらに200ppmになるようにジエチルケトンを添加し有機電解液とした。正極、負極の両方に電解液を入れた後、ポリプロピレン製セパレータ5を置き電池を封口した。この電池をAとする。従来例として、同様に電池を構成し、アセトンを添加していない有機電解液を用いた電池をBとする。各電池を2mAの定電流で、端子電圧が2Vになるまで放電し、3.8Vになるまで充電した。この充放電をくり返した時の各サイクルでの放電容量を第1図にプロットした。これよりジエチルケトン添加によりサイクル寿命が大巾に延びることがわかった。

実施例2

正極、負極、セパレータとも実施例1と同様にして、電池を構成した。

7ページ

有機電解液に、1モル/lの LiAsF_6 を溶解したプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの体積比1:1の混合溶液を用い、これに各種ケトン類やアルコール類を200ppmになるように添加したものをを用いた。実施例1と同様の充放電サイクル試験を行った。第1表には、各電池のサイクル寿命として、第2サイクル目の放電容量の半分の放電容量に低下するまでのサイクル数を示した。

(以下余白)

第1表

添 加 剤	持続サイクル数
アセトン	56
メチルエチルケトン	67
ジエチルケトン	77
メチルプロピルケトン	75
エチルプロピルケトン	60
メチルブチルケトン	59
メチルアルコール	29
エチルアルコール	49
n-プロピルアルコール	37
iso-プロピルアルコール	48
n-ブチルアルコール	33
iso-ブチルアルコール	36
tert-ブチルアルコール	46
未 添 加	21

9ページ

これより、ケトン類やアルコール類を添加することによりサイクル寿命が延びることがわかった。また添加するケトン類とアルコール類を比較するとケトン類の方が有効であることがわかる。またケトン類では >C=O のカルボニル基につく炭素数が4つのジエチルケトンやメチルプロピルケトンが最も良く、次いで炭素数が3のメチルエチルケトン、次に炭素数5のエチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、次の炭素数2のアセトンの順になり、炭素数4のあたりが最も良いことがわかった。

アルコール類では、 $-\text{OH}$ のアルコール基に直鎖状につく炭素数が2のエチルアルコール、iso-プロピルアルコール、tert-ブチルアルコールが良く、次いで3のn-プロピルアルコール、iso-ブチルアルコールであり、次に4のn-ブチルアルコール、1のメチルアルコールの順となった。これらは、リチウム表面に出きるリチウム塩の皮膜の化学構造と関連していると思われる。

実施例3

10ページ

添加するケトン類、アルコール類について、その濃度について検討した。実施例1と同様の正極、負極を用い、有機電解液に1モル/lの LiPF_6 を溶解したプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの体積比1:1の混合溶液に、それぞれ、ジエチルケトン、iso-プロピルアルコールを濃度を変えて添加したものをを用いて電池を構成した。実施例1と同様の試験を行った。第3図、第4図には、添加したケトン、アルコールの濃度と、それを用いた電池の第2サイクル目の放電容量の半分の容量に低下するまでのサイクル寿命をプロットした。これよりケトン、アルコールともに100ppm以上で十分な効果が出てくることがわかる。しかし、1000ppmを超えると、効果はなくなり、むしろサイクル寿命は低下してくる。これは、あまり多く入れすぎると生成したリチウム塩皮膜が電解液中に溶解しやすくなったためと思われる。

実施例4

実施例1と同様の正極、有機電解液を用い、負極には、モル比で1:1のリチウムとアルミニウ

ムの合金を用いた。この場合にも、実施例1と同様にジエチルケトンの添加により、サイクル寿命は約3倍に延びることがわかった。

実施例5

有機電解液は、負極のみならず正極とも界面を持つ。したがって、用いる正極活物質との反応性についても検討しなければならない。

実施例1と同様の負極、有機電解液を用い、正極活物質として、五酸化バナジウム、二硫化チタン、二硫化モリブデンに変えて、同様の検討を行った。五酸化バナジウムの場合、二酸化マンガンを用いた時と同様に、ケトンの添加により電池のサイクル寿命は約3倍に延びた。しかし、二硫化チタンや、二硫化モリブデンを用いた時には、サイクル寿命の延びは約2倍にとどまった。またエチルアルコールのようなアルコール類を用いた場合にも、二酸化マンガンや五酸化バナジウムのような酸化物正極を用いた場合に比べ、二硫化チタンや二硫化モリブデンのような硫化物正極を用いた時には、添加効果はいく分減少するが、十分な

サイクル寿命を延ばす効果があることがわかった。

発明の効果

本発明により、サイクル寿命の長いリチウム二次電池を得ることができる。

4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の添加剤を加えた有機電解液と、加えていない電解液を用いた電池の各サイクルでの放電容量特性図、第2図は検討した電池の縦断面図、第3図は添加したケトンの濃度と電池のサイクル寿命特性図、第4図は添加したアルコールの濃度と電池のサイクル寿命特性図である。

1……ケース、2……正極、3……封口板、4……負極、5……セパレータ。

代理人の氏名 弁理士 栗 野 重 孝 ほか1名

図 1

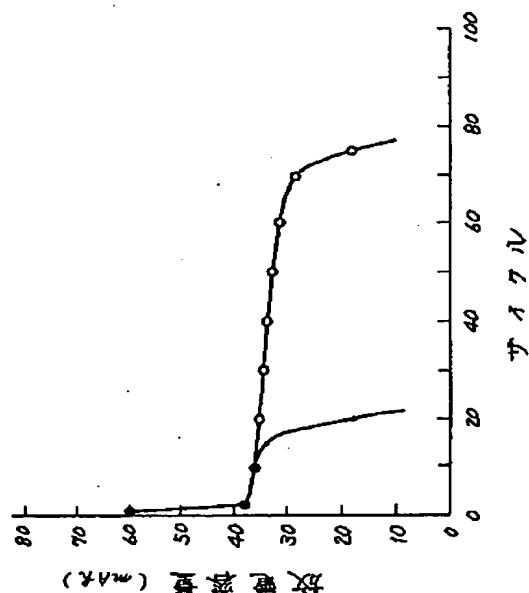
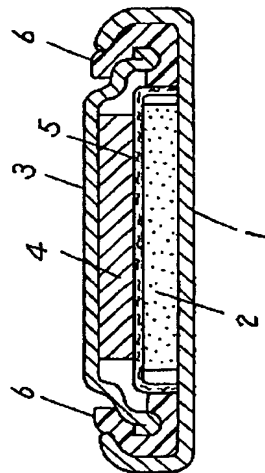
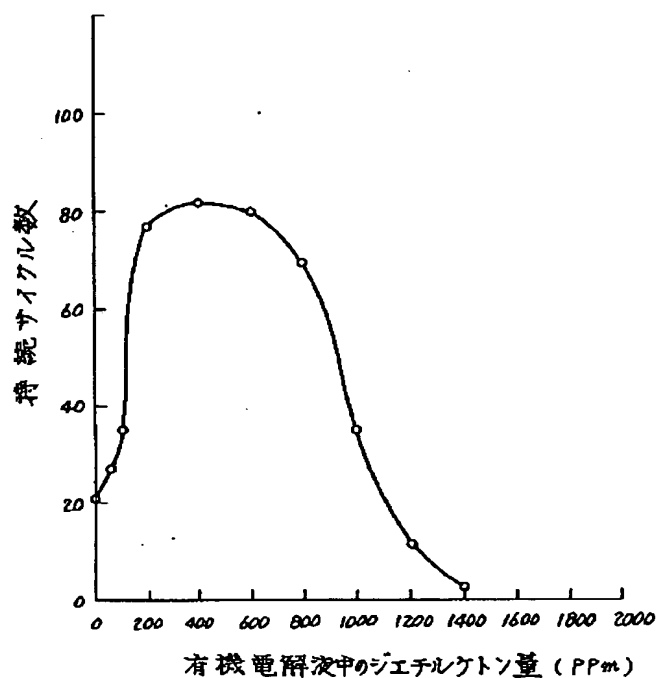


図 2



第 3 図



第 4 図

